Abstract of JP57-167353A

AB EP 61667 A UPAB: 19930915

In a process for colouring coating materials, organic solvents and mineral oil prods., the dye is of formula (I), where X is H, Cl, Br, Me or OMe; Y is H, Cl or Br; B is H or C1-C3 alkyl; T is H, CN, COR, or COR4; R is OR1 or NR1R2; R1-3 are each 1-18C alk(en)yl, 4-9C alkoxy, or -aryloxy-alkyl, 9-11C aralkoxyalkyl, 7-11C aralkyl, 4-13C acyloxyalkyl, 6-14C alkoxycarbonyl oxyalkyl, C4-C9 dialkylamino alkyl, or 6-12C alkylamino carbonyloxy alkyl; R3 may also be H; and R4 is 1-3C alkyl; with the proviso that R1-R3 together have 10-36 C atoms and 0-2 ether O atoms. (I) are very soluble in a wide range of solvents; the solubility in protic-polar and aprotic-nonpolar solvents is 10-15 times that of comparable pyridone dyes. For a metal-free dye, the light-fastness is very good. (I) can also replace the usual pigments in printing colours, when finishing and dispersion become unnecessary.

(19) 日本国特許庁 (JP)

00特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭57—167353

60Int. Cl.3

C 09 B 29/42

C 08 L 67/02 C 09 D 11/00 識別記号

庁内整理番号 7451-4H 6505--4 J

6609-4 J

3公開 昭和57年(1982)10月15日

発明の数 審查請求 未請求

(全 7 頁)

図被覆材料、有機溶剤及び鉱油製品の染色法

②特

昭57-43010

20出

昭57(1982) 3 月19日

優先権主張 ②1981年3月25日③西ドイツ

(DE)@P3111648.5

明 者 ヘルマン・レフラー

ドイツ連邦共和国6720シュペイ

ヤー・ハイドンシュトラーセ23

⑪出 願 人 パスフ・アクチエンゲゼルシヤ

ドイツ連邦共和国6700ルードウ イツヒスハーフエン・カール・ ポツシユーストラーセ38

四代 理 人 弁理士 小林正雄

発明の名称

被覆材料、有機溶剤及び鉱油製品の染色法

特許請求の範囲

染料として一般式

(式中×は水素原子、塩素原子、臭素原子、メ チル基又はメトキン基、Yは水衆原子、塩素原 子又は臭素原子、Bは水素原子又は C₁~C₃-ア ルキル基、Tは水素原子、シアン基、基 COR 又 は COR'、 R は OR' 又は N <n2 を意味し、ただし Riと Riは同一でも異なつてもよく、 Ri、Ri 及び Riは互礼に無関係に Ci~ Cisーアルキル基もしく はアルケニル茲、 C.~ Coーアルコキシ基もしく

はアリールオキシアルキル基、 Co~ Cnーアルア ルコキシアルキル基、 Co~ Cic アルアルキル基、 C.~ C. - アシルオキシアルキル基、 Ca~Cu ー アルコキシカルポニルオキシアルキル基、 Ca~ Coーナルキルアミノカルポニルオキシアルキル 基又は C₁~ C₀− ジアルキルアミノアルキル基を 意味し、 Riはそのほか水素原子でもよく、 Riは C,~ C,一アルキル基を意味し、ただし Riないし RPの炭素原子の合計は10~36で、その中に 合有されるエーテル酸素の合計は0~2とする) で表わされる化合物を使用することを特徴とす る、被覆材料、有機溶剤及び鉱油製品の染色法。

$$N = N$$

$$HO$$

$$R^{\frac{CH_3}{N}}$$

2. 次式

特開昭57-167353(2)

(式中 R 及び R³は式 l と同じ意味を有する)の 化合物を使用することを特徴とする、特許請求 の範囲第 1 項に配敬の方法。

3. 次式:

$$CON \stackrel{H^1}{\underset{H0}{\longrightarrow}} N = N \stackrel{CH_3}{\underset{R^3}{\longrightarrow}} CN$$

- 4. R'及び R'が 4~13個好ましくは 4~8個の 炭 業原子を有するアルキル基である化合物を使 用することを特徴とする、特許請求の範囲第1 項ないし第3項のいずれかに記載の方法。 アルキル基である!
- 5. R*が 1 ~ 1 3 個の炭素原子を有する化合物を

ルコキシアルキル基、 C₆~ C₁₁ ーアルアルキル基、 C₆~ C₁₄ーアルコキシカルボニルオキシアルキル基、 C₆~ C₁₂ ーアルキルアミノカルボニルオキシアルキル基を意味し、 R³は そのほか水素原子でもよく、 R⁴は C₁~ C₅ーアルキル基を意味し、 ただし R³ないし R³の炭素原子の合計は 1 0~3 6 で、 その中に含有されるエーテル酸素の合計は 0~ 2 と する)で表わされる化合物を使用することを特徴とする、 被獲材料、有機溶剤及び鉱油製品の染色法である。

Bは水衆原子のほか、エチル基又はプロピル 基そして好ましくはメチル基である。

R¹、R²及びR³の個々の例は下記のものである。

 CH_3 、 C_2H_5 、 C_2H_4C1 、 $C_3H_7-(n)$ 及び -(i) 、 C_3H_6C1 、 $CH_2-CH=CH_2$ 、 $CH-CH_2-C1$ 、 $C_4H_6-(n)$ 及び -(i) 、 $CH-C_2H_5$ 、 CH_3

使用することを特徴とする、特許請求の範囲第 1 項ないし第 3 項のいずれかに配載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は、染料として一般式

$$X \xrightarrow{COR} N = N \xrightarrow{B} T$$

$$HO \xrightarrow{N} O$$

$$(1)$$

(式中×は水素原子、塩素原子、臭素原子、メテル基又はメトキシ基、とは水素原子、塩素原子、塩素原子、塩素原子、塩素原子、塩素原子、塩素原子、カキル基、Tは水素原子、シアン基、基 COR 又は COR⁴、R は OR¹ 又は N <R¹ を意味し、ただしR¹と R²は同一でも異なつてもよく、 R¹、R²及びR³は互いに無関係に C₁~ C₁₈ーアルキル基もしくはアルケニル基、 C₄~ C₆ ー アルコキシ港もしくはアリールオキシアルキル基、 C₆~ C₁₁ーアルア

CoHoCl、CoH11-(n) 及び-(i) 、CH2C(CH3)3、C(CH3)2CoH5、

$$H$$
 , $C_0H_{13}-(n)$, $CH-C_3H_{7}-(n)$, $CH-C_3H_{7}-(n)$, $CH-C_3H_{7}-(n)$

 $CH_{2}-CH-CH-CH_{3}$, $C_{2}H_{4}N(C_{2}H_{9})_{2}$, $C_{3}H_{6}N(CH_{3})_{2}$, $H_{3}C$ CH_{3}

 $CH_2-CH-C_2H_3$, $CH_2CHC_3H_7-(n)$, $C_7H_{15}-(n)$, $CH(C_3H_7-n)_2$, C_2H_3 , CH_3

 $C_2H_4N (C_2H_5)_2$ $C_2H_4N (C_2H_5)_2$ $C_2H_4N (C_2H_5)_2$ C_2H_4 C_2H_5

CH(CH₃)C₃H₆N(C₂H₅)₂、CH-C₃H₆-CH-CH₃、C₃H₁₀-(n) 及び(1)、 CH₃ CH₃

 $C_{10}H_{21}-m$: $\mathcal{R}\mathcal{U}$ -(1), $C_{12}H_{23}$ -(n), $C_{10}H_{27}$ -(n) $\mathcal{R}\mathcal{U}$ -(1), $C_{14}H_{20}$ -(n), $C_{16}H_{31}$ -(n), $C_{16}H_{33}$ -(n), $C_{17}H_{35}$ -(n), $C_{18}H_{37}$, $C_{2}H_{4}CH_{3}$, $C_{2}H_{4}OC_{4}H_{5}$, $C_{2}H_{4}OC_{5}H_{5}$, $C_{2}H_{5}OC_{5}H_{5}OC_{5}H_{5}$, $C_{2}H_{5}OC_{5$

 $C_{3}H_{6}OCO_{2}C_{4}H_{9}-(n)$, $C_{3}H_{6}OCO_{2}CHC_{2}H_{5}$, $C_{3}H_{6}OCO_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{3}$, $C_{3}H_{6}OCO_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{3}CH_$

C₃H₆OCON (CHC₂H₅)₂ , C₃H₆OC₂H₅ , C₃H₆OC₅H₇ (n) , CH₅

COR牡好生しくは CH3CO である。

 $\begin{array}{c} C_{14}H_{20}-(n) \; , \; C_{15}H_{31}-(n) \; , \; C_{16}H_{33}-(n) \; , \; C_{17}H_{35}-(n) \; , \\ \\ C_{18}H_{37}-(n) \; , \; C_{2}H_{4}OC_{4}H_{9} \; , \; C_{2}H_{4}OC_{6}H_{5} \; , \; C_{2}H_{4}OCH_{2}C_{6}H_{5} \; , \\ \\ C_{2}H_{4}OC_{2}H_{4}OC_{4}H_{9}-(n) \; , \; C_{2}H_{4}OC_{2}H_{4}OC_{6}H_{5} \; , \; C_{3}H_{6}OC_{4}H_{9} \; , \\ \\ C_{3}H_{6}OC_{6}H_{5} \; , \\ \end{array}$

Rは好ましくは下配のものである。

CH₂ , C_2H_5 , C_3H_7 -(n) & V -(1) , C_4H_6 -(n) & V -(1) , -(1) , C₈H₁₇ -(n) , C₈H₁₈

 $\begin{array}{c} {\rm CH}\left({\rm C}_{2}H_{5}\right){\rm C}_{4}H_{9}-(n) \;\;\; {\rm CH}\left({\rm CH}_{3}\right){\rm C}_{2}H_{4}{\rm CH}\left({\rm CH}_{3}\right)_{2} \;\;\; \\ \\ {\rm CH}\left({\rm CH}_{5}\right){\rm C}_{3}H_{6}{\rm CH}\left({\rm CH}_{3}\right)_{2} \;\;\; {\rm C}_{10}H_{2}\,, -(n) \;\;\; {\rm C}_{13}H_{27}-(n) \;\;\; \\ \\ {\rm C}_{18}H_{37}-(n) \;\;\; {\rm C}_{3}H_{6}{\rm O}\,{\rm C}_{2}H_{5} \;\;\; {\rm C}_{3}H_{6}{\rm O}\,{\rm CH}_{2}{\rm CH}-{\rm C}_{4}H_{9}-(n) \;\;\; \\ \\ {\rm C}_{2}H_{5} \end{array}$

C3H6OC13H27-(n) , C3H6OCH2C6H5 , C3H6OC2H4OC6H6 .

式」の化合物を製造するためには、次式

次式:

$$N = N$$

$$HO$$

$$I$$

$$R^{a}$$

$$(II)$$

(式中R及びRaは前配の意味を有する)の化合物は特に重要である。

R 及び R^3 は、好ましくは合計で $1.4 \sim 3.6$ 個特に $1.6 \sim 2.8$ 個の炭素原子を有し、そして 0 又は 1 個のエーテル酸素を含有する。 さらに R は好ましくは長鎖状の基であり、そして R は好ましくは $-N < R^1$ である。 R の個々の例は下記のものである。

 $C_{10}H_{21}-(1)$, -(H) $-(C_{12}H_{2})$, $C_{12}H_{23}$, $C_{13}H_{27}-(1)$

のァミンのジアゾ化合物を次式

のカップリング成分と公知方法で反応させることができる。

前記の使用範囲のために特に興味あるものは、個々の成分の混合により又は混合カンブリング(成分混合物はその合成の際に既にアルコール混合物又はアミン混合物を使用して得られる)により製造される式』の染料からの染料混合物である。

本発明はさらに次式

$$CON R^{1}$$

$$N = N CH_{0}$$

$$HO N$$

$$R^{3}$$

$$R^{3}$$

特開昭57-167353(4)

(R¹ないし R³は合計で 1 4 個以上の炭素原子から構成される)の特に価値ある新規染料に関する。

式Iの化合物の一部は、ポリエステル材料又はポリエステルと木綿の混合材料を染色及び捺染しうることが知られている。

意外にも式Iの化合物は、種々の有機溶剤への著しく高い溶解性を有し、そして有機溶剤のみならず表面被覆剤及び鉱油製品のための着色剤として好適であることが見出された。この鉄体中で金属不含の化合物が良好な光堅牢性を有することは、特筆すべきことである。

この使用分野のための比較可能なピリドン系 染料に比して、式1のそして特に式1の染料は、 プロトン性極性及び中性非極性の有機溶剤中で 10~15倍の高い溶解性を有し、これによつ てこれら媒質への個々の染料の使用が可能となる。

そのほか式Iの染料は、基RないしR*特にR'ないしR*を選択することによつて、その溶解性

に記載の部及び%は、特に指示のない限り重量 に関する。

实施例 1

pーアミノ安息香酸ー N.Nーピスー 2 ー エチルーへキシルアミド 3 4.6 部を、 3 6 % 塩酸 8 5 容量部中で 5 ~ 1 0 ℃で攪拌し、 3.3 3 ~ N 一亜硝酸ナトリウム水溶液 3 0 容量部を摘加混和する。 1 0~ 1 5 ℃で 1 時間攪拌したのち、シアソ化混合物に水 5 0 0 部及び適量のアミドスルホン酸を加えて過剰の亜硝酸を分解する。

得られたジアソ化混合物に、水200容量部中の1-n ーヘキシルー2ーヒドロキシー3ーシアノー4ーメチルーピリドンー(6)24部の50℃の溶液ならびに50%苛性ソーダ液6容量部を流入し、ジアソニウム化合物が消費されるまで25~35℃で慢伴する。その間に結晶化した緑黄色染料を吸引が過し、水洗したのち50℃で真空乾燥する。

得られた染料は次式

を主な利用分野に合わせ、あるいは一般的な分野、すなわち多くの普通の鉄質中の高い溶解性 に合わせることができる。式 I の染料は特にこ の要求を満たすものである。

溶剤としては、特にトルオール、キシロール、エステル、ケトン、グリコール、グリコールエーテル及びアルコールが用いられ、その例は下記のものである。酢酸のエチルエステル、プチルエステルもしくはメトキシエチルエステル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルグリコール、メチルシグリコール、プチルシグリコール、エタノール、ブロバノール、ブタノール、フタル酸プチルエステル及びフタル酸エチルへキシルエステル。

印刷インキにおいては、式 I の化合物は普通の類料の代わりに使用することができる。この場合は類科に必要な仕上げ処理及び分散を省略できる大きな利点がある。得られる堅牢性は、普通の類科に匹敵する水準にある。

製造及び使用の詳細は実施例に示され、そこ

融点82~83℃ (エタノールから80%)

で表わされ、これは有機溶剤例えばエタノール、 酢酸エチル、メチルエテルケトン、エチルグリ コール、トルオールさらにテストペンジンに帯 緑質色に溶解し、被優材料中で良好な光堅牢性 を示す。

この染料 0.6部を、コロジャンを15部、ローブタノール8部、フタル酸システルへキシルエステル4部、フタル酸ジプテルエステル4部、エチルグリコール35部及びトルオール34部からの混合物に溶解し、得られた溶液を用いて白色紙上に印刷すると、乾燥後に良好な光堅牢性を有する帯線黄色の印刷が得られる。 家施例 2

アントラニル酸ー N,N ービスー 2 一エチルー

持開昭57-167353(5)

ヘキシルアミド34.6 部をトルオール200部に溶解し、氷140部を添加して冷却する。混合物によく攪拌しながら36%塩酸30容量部及び少量ずつ333~Nー亜硝酸ナトリウム水溶液30容量部を添加し、5~10℃で30分間攪拌する。次いで少量のアミドスルホン酸を添加して過剰の亜硝酸を分解する。次いで微粉状の1-n-ヘキシル-2-ヒドロキシー3~シアノー4-メチル-ピリドン-(6)24部を添加し、カップリングの終了後、下層の水相を、次式

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ (n) - H_0C_4 - CH - CH_2 \\ (n) - H_0C_4 - CH - CH_2 \\ C_2H_5 \\ \end{array} N - OC \\ H_3C \\ C_0H_{13} - (n) \end{array}$$

触点16~18℃(メタノールから90%):

の染料を含有するトルオール溶液から分別する。

の染料 5 部を、結合剤としてのスチロールーマレイン酸エステル樹脂 1 0 部、エタノール 6 5 部、経プロパノール 1 0 部及びエチルグリコール 1 0 部からの混合物に溶解すると、文房具用のアルコールを基礎とする黄色インクが得られる。

実施例4

央施例 1 と同様にして、4 ーアミノ安息香酸イソデシルエステル277部を1 ー n ー ヘキシルー2 ー ヒドロキシー3 ー シアノー4 ーメチルービリドンー(6)235部と結合させると、次式

(1)-
$$H_{2}$$
, C_{10} - $O_{2}C$ $N=N$ $N=N$ $C_{2}H_{10}$ $C_{2}H_{10}$ - $C_{2}H_{10}$

融点113~114℃(エタノールから)

の帯縁黄色染料が得られる。この染料 6 部を、 酢酸エチル 5 7 部、メチルエチルケトン 3 7 部 及び結合剤としての塩化ビニル一酢酸ビニル共 トルオール溶液からアルカリ性水で何回も抵出することにより場合により存在する過剰のカップリング成分を除去し、短路蒸留により残留水を除去する。この操作により、同時に18中染料300分の希望機度が得られる。これを燃料油12000000部と混合すると、黄色を呈する。

実施例 3

実施例1と同様にして、アントラニル酸ー N・N ーピスー 2 ーエチルーヘキシルアミド 3 4.6 部を 1 ーュー プチルー 2 ーヒドロキシー 3 ーシアノー 4 ーメチルーピリドンー(6) 2 1 部とカップリングさせる。得られた次式

$$\begin{array}{c} (n) - H_0 C_4 - CH - CH_2 \\ (n) - H_0 C_4 - CH - CH_2 \\ \vdots \\ C_2 H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{c} N - OC \\ H_3 C \\ N = N \end{array} \qquad \begin{array}{c} CN \\ N = N \end{array}$$

触点 77~78℃(メタノールから90%)

重合物 2 0 部からの混合物に溶解して得られる ワニスは、アルミニウム箔上に帯縁黄色を与える。

宴施例5

実施例2 と同様にして、pーアミノ安息香酸ー n ーデシルエステル2 7.7 部を1 ー (2'ーエチル)ーへキシルー2ーヒドロキシー3ーシアノー4ーメチルーピリドンー(6)2 6.5 部と結合させると、2 7 0 8 / 8 のトルオール溶液中で帯緑黄色を示す次式

融点 63~64℃(メタノールから)

の染料が待られる。

この機厚格液21部を、トルオール69部及

| | | 特開昭57-167353 (6) |) |
|-----------------------|--------------------|------------------|---|
| びスチロールーマレイン酸エステル樹脂10部 | C-H- | | |
| からの混合物に溶解すると フェルトペン田の | 1 2 0-N(CH-CH-CH-) | , , | , |

| v | ~ | 7 | u | | 10 | _ | 4 | | 7 | | 政 | | ~ | 7 | טנ | 仭 | Be | 1 | U | en) | |
|----|---|---|---|---|----|---|---|---|---|---|----|---|---|----|----|---|----|---|---|-----|--|
| η, | 5 | Ø | Æ | 合 | 物 | ĸ | 榕 | 解 | す | る | ٤ | | 7 | x. | N | ł | ~ | ン | 用 | Ø | |
| 1 | ッ | # | ٤ | L | て | Ø | 涯 | 合 | 物 | が | 49 | 5 | n | る | _ | | | | | | |

下記表に 遺換基によつて示される 染料は前記 方法と同様にして製造され、そして使用される。

| 実施例 | R ¹ | R ² | 溶液の色 |
|-----|--|--|------|
| 6 | C ₂ H ₃ I p-N(CH ₂ -CH-C ₄ H ₉) ₂ | C ₄ H ₀ -(n) | 緑黄 |
| 7 | C ₂ H ₅ o-N(CH ₂ -CH-C ₄ H ₀) ₂ | С#1: | " |
| 8 | · " | СН3 | ,, |
| 9 | . " | —(H) | ņ. |
| 1 0 | C ₂ H ₃ p-N(CH ₂ -CH-C ₄ H ₆); | , | . ,, |
| 1 1 | | C ₂ H ₅ CH ₂ -CH-C ₄ H ₀ | |

| 1 2 | o-N(CH2-CH-C4H0)2 | | <i>'</i> |
|-----|-------------------|----------|----------|
| 1 3 | p-N(СфН°); | u | , |
| 1,4 | o-N(С.Н.в); | : · " | ٠ |

1 5 "
$$C_0H_{1,2}-(n)$$

1 6 $p-N(C_0H_0)_2$ "

1 7 $o-N(C_0H_0)_2$ $C_{12}H_{2,5}-(n)$

| | сн, | u. | 19 | CH2 -N(CH-C2H0)2 | C ₂ H ₅ CH ₂ -CH-C ₄ H ₉ | . " |
|--------|--|-----|------------|--|--|-----|
| | —(н) | ø. | 20 1 | CH ₃ o-N(CH-C ₂ H ₅) ₂ | , | ,, |
| C.H.); | <i>i</i> , | . " | | | | |
| | C ₂ H ₅ I CH ₂ -CH-C₄H ₉ | 4 | | • | 1 | |
| | | | | | | |
| | | ı | | • | | |
| | . " | " | 2 9 | o-0C10H21-(1) | . " | |
| | <i>"</i> | ,, | 3 0 | , | C3H6-0-C2H4-0 | |
| | ,, | " | 3 1 | m-0C ₁₀ H ₂ ,-(1) | C ₂ H ₃ i CH ₂ -CH-C ₄ H ₀ -(n) | |
| 5 | 1 | 1 | | | | 1 |

| | C ₂ H ₅ | · | | | ÷. | | |
|-----|---|-----------------|----------|------------|--|--|----------|
| 2 2 | p-N < C ₂ H ₆ | " | " | 3 0 | , | C3H6-0-C5H4-0- | " |
| 2 3 | p-N C ₃ H ₆ -(n) CH-C ₂ H ₆ | " | v | 3 1 | m-OC, oH2, -(1) | C ₂ H ₅ i CH ₂ -CH-C ₄ H ₉ -(n) | ,, |
| 2 4 | $C_3H_6 - (n)$ $m - N = C_3H_6 - (n)$ $C_4H_6 - C_2H_3$ | ,, | u. | 5 2 | p-0 C _{1 2} H _{2 1} -(1) | <i>"</i> | u |
| 2 5 | с́н₃ р-ос₁₀н₂₁-(1) | C4H0 -(n) | " | 5 3 | 0-0C, ₂ H ₂ ,-(1) | ·,, | " |
| 2 6 | u , | CH2-CH-C4H0-(n) | <i>"</i> | 3 4 | p-OC ₁₂ H ₂₇ -(1) | C ₃ H ₆ -0-CH ₂ - | ." |
| 2 7 | o-0C ₁₀ H ₂₁ -(1) | ,, | . " | 3 5 | " | CaHe-O-CaHe-O | |
| 2 8 | p-0C ₁₀ H ₂₁ -{1} | C3H % 0 - CH3- | : | 3 6 | р-СН ₂ -СН-С ₄ Н ₀ -(n) | CH₂-CH-C₄H₀-(n) C₂H₅ // | " |
| | | • | | | | | l l |

$$X \xrightarrow{B_1} Y = N \xrightarrow{H_2} C \xrightarrow{CN} CN$$

| | 实施例 | R¹ | R ² | x | Y | 溶液の色 |
|---|------------|--|-----------------|------|------------|------|
| - | 3 7 | p-N(C _a H _a) ₂ | CH2−CH−C4H6−(n) | 2-Br | 6-Br | 緑黄 |
| | ` 3 8 | о-и(С⁴Н•)₃ | <i>u</i> | Н | " . | " |
| | 3 9 | " | " | 4-Br | " | " |
| | 4 0 | p-OC ₁₀ H ₂₁ -(1) | " | 2-Br | v | " |
| | 4 1 | o-OC; oHz; -(1) | " | н. | " | " |
| | | Į. | 1 | • | • | • |